

РАКОВА Ольга Анатольевна

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
НИТРОЗИЛЬНЫХ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ
КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА

02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Черноголовка 2003

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН
Алдошин Сергей Михайлович,
кандидат химических наук Санина Наталия Алексеевна

Официальные оппоненты:

доктор биологических наук, профессор
Ванин Анатолий Федорович,
доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН
Еременко Игорь Леонидович

Ведущая организация:

Институт физиологически активных веществ РАН

Защита состоится «*18*» *июня* 2003 г. в *10:00* часов
_____ минут на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 в Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, просп. академика Семенова, 1, корпус общего назначения.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института проблем химической физики РАН.

Автореферат разослан «*18*» *июня* 2003 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



Т.С. Джабиев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Открытие монооксида азота как важнейшего полифункционального регулятора физиологических процессов *in vivo* явилось одним из значительных достижений науки последнего десятилетия и привлекло большое внимание исследователей в области химии, биологии и медицины. Многие эффекты воздействия NO в организме удалось выявить благодаря применению соединений, способных в ходе метаболических процессов генерировать оксид азота (II) – доноров монооксида азота, таких, как нитроглицерин, **нитропруссид** натрия, молсидомин, **нитрозоцистеин** и др. В настоящее время ведется активный поиск новых доноров NO и в связи с этим особый интерес представляют **нитрозильные** комплексы железа с **серусодержащими** лигандами, поскольку эти соединения образуются в организме млекопитающих, растений, бактерий и являются *биореверсуарами монооксида азота in vivo*.

Анализ литературных данных показывает, что значительное количество исследователей считают, что в клетке нитрозильные комплексы с серусодержащими лигандами существуют в двух формах: моноядерной $[\text{Fe}(\text{SR})_2(\text{NO})_2]^-$ и **биядерной** $[\text{Fe}_2(\text{SR})_2(\text{NO})_4]$, которые находятся в динамическом равновесии, зависящем от концентрации тиолов. Однако, в отличие от моноядерных комплексов, так называемых динитрозильных комплексов железа (**ДНКЖ**), легко идентифицируемых ЭПР спектроскопией по характерному ЭПР сигналу с $g \sim 2.03$, строение **биядерных** комплексов *in vivo* вызывает дискуссию и единого мнения об этом до сих пор не существует. Большая часть исследователей полагает, что в биядерных комплексах атомы серы связывают атомы железа по типу «**эфиров** красной соли **Руссина**». Существует также и другое мнение, согласно которому **биядерные** комплексы представляют собой **димерные** структуры моноядерных ДНКЖ. Анализ литературных данных по синтезу и исследованию **железо-сера-нитрозильных** комплексов показал, к сожалению, наличие небольшого ко-

личества работ, посвященных этому направлению. Это обусловлено, в первую очередь, трудностями выделения, а также неустойчивостью **нитрозильных** комплексов *in vivo* и *in vitro*. Поэтому получение и исследование **нитрозильных** комплексов железа с **серусо держащим** и **лигандами** представляет трудную и, несомненно, важную фундаментальную задачу: установление строения и изучение свойств комплексов - спектральных и структурных аналогов нитрозильных **аддуктов** негемового железа с тиолсодержащими лигандами.

Цель работы. Исследование строения и магнитных свойств новых модельных комплексов - структурных и спектральных аналогов нитрозильных аддуктов активных участков **[Fe-S]** протеинов физико-химическими методами (ИК, ЭПР, масс, **Мессбауэровской** спектроскопии, **магнетохимии**).

Научная новизна и практическая ценность работы. В настоящей работе синтезированы и исследованы новые **нитрозильные** комплексы железа: мономерные **[Fe(SR)₂(NO)₂]** и биядерные **[Fe₂(SR)₂(NO)₄]** - потенциальные доноры NO. Получение устойчивых нитрозильных комплексов железа основано на использовании различных гетероциклических **лигандов** с **тиоамидным** структурным фрагментом **μ-N-C-S**, обладающих высокой координационной способностью. К тому же наличие определенных биологических свойств лигандов, используемых в работе, может способствовать созданию нового класса доноров, имеющих в своем составе наряду с **NO-группой** (радио-, хемосенсибилизатором, обладающей **вазодилаторной** и гипотензивной активностью) дополнительно и **RS-группу** (как антибактериальный и противовоспалительный агент, ингибитор ферментов, антиметаболит и др.). Установление корреляции «**структура-свойство**» в подобных системах необходимо для решения прикладных задач - получения новых доноров монооксида азота для биохимических и медицинских исследований.

Апробация работы. Основные результаты проведенных исследований были представлены на II Национальной **кристаллохимической** конференции (Черноголовка, 2000), Международной конференции по **металлоорганической химии** (Нижний Новгород, 2000), III Международном симпозиуме ИНТАС по биохимии (Москва, 2000), VII Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов-2001**», IX Международной конференции «Магнитный резонанс в химии и биологии» (Звенигород, **2001**), XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001), XX Международной конференции по фотохимии (Москва, 2001), X Международной конференции по бионеорганической химии (Флоренция, 2001), II Международной конференции студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы современной науки. Естественные науки» (Самара, 2001), II Международной конференции «**NO** – химия и биология» (Прага, 2002), Меж-

дународном симпозиуме «Реакционноспособные частицы кислорода и азота: диагностика, лечение и терапия» (Санкт-Петербург, 2002), XXXV Международной конференции по координационной химии (Хайдельберг, 2002), конкурсе молодых ученых ИПХФ РАН им. С. М. Батурина, 2002.

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в пяти статьях и пятнадцати тезисах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 133 наименования работ отечественных и зарубежных авторов, и приложения.

В главе 1 представлен «Литературный обзор», в котором особое внимание уделено биологическим свойствам монооксида азота *in vivo*, приведена классификация и сравнительный анализ различных доноров NO; проведен анализ текущей литературы, касающейся методов синтеза и структурных аспектов известных на сегодня **биядерных железо-сера-нитрозильных** соединений, а также рассмотрены координационная способность и биологические свойства гетероциклических **тиоамидов**, используемых в представленной работе в качестве лигандов. В главе 2 представлена «Экспериментальная часть» работы, которая включает в себя описание методик синтеза и физико-химических методов изучения **сера-нитрозильных** комплексов железа. В главе 3 излагаются результаты исследования физико-химических свойств **тиосульфатных нитрозильных** комплексов железа. В главе 4 рассматриваются методика получения и свойства нитрозильных комплексов железа с гетероциклическими лигандами. В главе 5 приведены результаты **масс-спектрального** исследования нитрозильных комплексов железа с серусодержащими лигандами. В приложении в табличной форме представлены данные элементного анализа полученных соединений, а также основные кристаллографические данные, координаты атомов и тепловые параметры всех исследованных методом РСА соединений.

Диссертация изложена на 128 страницах, включая 21 таблицу, 25 рисунков.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе реакций обмена натриевого катиона тиосульфатного комплекса $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4]$ (I) и катионов тетраалкильных бромистых солей были получены комплексы железа состава $[\text{R}_4\text{N}]_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4]$, R - CH_3 (II), C_2H_5 (III), $n\text{-C}_3\text{H}_7$ (IV), $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (V). Биядерные тионатные нитрозильные комплексы железа состава $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-SR})_2(\text{NO})_4]$, R - пиридинил Py (VI), пиримидинил Pym (VII), 3-амино-1,2,4-триазаол **AmTriaz** (VIII), 1,2,4-триазаол **Triaz** (IX), 1-метил-тетразаол **Tetraz** (X), бензимидазол **BnzIm** (XI), бензтриазаол **BnzTz** (XII), а также мооядерный комплекс $[\text{Fe}(\text{SR})_2(\text{NO})_2]$, R - 1,2,4-триазаол **Triaz** (XIII) синтезированы обменной реакцией водных растворов тиосульфатного комплекса $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4]$ и соответствующих гетероциклических тиолов в щелочной среде в присутствии тиосульфата натрия.

Все операции по приготовлению, смешиванию растворов и выделению комплексов проводили в атмосфере чистого азота. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, из которой удаляли кислород в вакууме при температуре $0\text{--}2^\circ\text{C}$ в течение 1-2 часов. Результаты элементного анализа приведены в табл. 1.

Физико-химические методы исследования

Рентгеноструктурный анализ. Эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре **KM-4** фирмы «**KUMA DIFFRACTION**» (Mo K_α или Cu K_α -излучение, $\omega/2\theta$ -сканирование, графитовый монохроматор). Кристаллические структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным **MHK** в анизотропном приближении по комплексу программ **SHELX-97**. Поглощение при уточнении структур не учитывалось. Позиции атомов водорода для комплексов VII, VIII, XIII были выявлены из разностных синтезов Фурье, для других комплексов были рассчитаны теоретически, их позиционные и тепловые параметры не уточняли. Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеновского эксперимента для комплексов II, V–VIII, XIII представлены в табл. 2.

ИК-спектры образцов регистрировали с помощью Фурье-спектрометра «**Perkin Elmer 1720X**». Образцы для исследования **ИК-спектров** готовили в виде таблеток с **KBr** (1 мг исследуемого вещества на 300 мг **KBr**).

Мессбауэровские спектры снимали на установке **WissEl**, работающей в режиме постоянного ускорения. Источником служил Co^{57} в матрице Rh. Измерения спектров при низких температурах проводили с помощью точного гелиевого криостата **CF-506** с регулируемой температурой.

Данные элементного анализа комплексов I–XIII (%)

№	C Эксп./теор.	H Эксп./теор.	N Эксп./теор.	Fe Эксп. теор.	S Эксп. теор.
I	-	0.60/0.70	9.21/9.82	19.40/19.64	22.55/22.45
II	15.08/ 15.84	4.02/3.97	12.82/13.90	18.30/18.40	21.97/21.20
III	25.51/25.53	5.80/5.85	11.14/11.17	14.86/14.89	16.94/17.02
IV	33.26/33.33	6.89/6.94	9.68/9.72	12.83/12.96	14.76/14.81
V	40.06/40.80	7.88/7.65	9.07/8.93	11.73/11.80	12.82/13.60
VI	26.42/26.55	1.80/1.77	18.36/18.58	24.45/24.78	13.94/14.16
VII	21.10/21.14	1.30/1.32	24.46/24.67	24.28/24.67	13.87/14.09
VIII	4.46/4.64	1.98/2.01	33.70/33.73	22.40/22.49	12.73/12.85
IX	10.43/10.66	1.27/1.33	30.95/31.11	24.75/24.89	14.07/14.22
X	9.78/10.00	1.71/1.67	34.68/35.00	23.18/23.33	13.18/13.33
XI	29.50/29.68	2.29/2.47	19.54/19.78	19.38/19.78	11.87/11.30
XII	28.69/28.86	1.65/1.71	14.38/14.43	19.14/19.24	21.63/21.99
XIII	14.12/14.20	1.76/1.78	33.02/33.13	16.95/17.17	19.45/19.62

Таблица 2

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгенографического эксперимента для комплексов II, V–VIII, XIII

Соединение	II	V	VI	VII	VIII	XIII
Темп., К	295	295	245	295	200	295
Симметрия	Трикл.	Монокл.	Монокл.	Трикл.	Трикл.	Монокл.
Простр. гр.	P $\bar{1}$	P2 $_1$ /c	C2/c	P1	P $\bar{1}$	C2/c
a, Å	7.719(2)	20.332(4)	20.935(4)	7.675(1)	8.006(2)	18.789(4)
b, Å	12.272(2)	13.070(3)	7.964(2)	8.423(1)	7.804(2)	9.528(2)
c, Å	6.513(1)	18.009(4)	13.697(3)	6.447(1)	8.471(3)	13.623(3)
α , °	83.78(3)	90	40	80.43(1)	64.42(3)	90
β , °	86.30(3)	91.07(3)	132.65(3)	85.42(1)	71.46(3)	44.73(3)
γ , °	73.48(3)	90	40	75.06(1)	67.01(3)	40
KA $^{\circ}$	587.6(2)	4785(2)	1674.6(6)	347.3(1)	432.6(3)	2403.7(4)
Z	1	4	4	1	1	8
D, г/см 3	1.708	1.205	1.756	1.848	1.912	1.803
Диапазон θ , °	2.00+72.18	2.17+80.42	5.74+80.10	2.53+44.42	0+35	2.20+30.11
N, ($I > 2\sigma(I)$)	2307	2283	691	4242	2156	3525
GOOF	1.027	0.863	1.012	0.481	0.837	0.424
R, ($I > 2\sigma(I)$)	0.116	0.046	0.131	0.031	0.039	0.030
wR $_2$	0.265	0.254	0.289	0.084	0.102	0.0806

Обработку **мессбауэровских** спектров проводили МНК в предположении лоренцевой формы индивидуальных спектральных компонент.

Магнитные **измерения** ПРОВОДИЛИ с использованием вибрационного магнетометра EG&G PARC M-4500 в температурном интервале **80–300K** и $-1\text{T} \leq H \leq 1\text{T}$.

Масс-спектры газов изучали с помощью масс-спектрометра МИ 1201В. Измерения проводили в диапазоне m/z от 4 до 90. Ионизация исследуемого газа осуществлялась электронным ударом (энергия электронов 70 эВ). Регистрировались положительно заряженные ионы. Перед проведением **масс-спектрометрических** исследований систему напуска откачивали приблизительно до 1×10^{-7} Торр. Вакуум создавали с помощью диффузионных ртутных насосов и магнитно-разрядного насоса типа НМДО16-1, что практически исключало появление в остаточных масс-спектрах пиков, обусловленных примесными углеводородами.

Облучение образцов проводили лампой БУФ 30П ($\lambda=253.8$ нм). Перед облучением образцы (30–50 мг) помещали в кварцевую ампулу и откачивали до давления 2×10^{-4} Торр. Облучение проводили при периодическом вращении ампулы.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре SE/X 2544 в условиях, исключающих искажение спектра (модуляция $0,5 \times 10^{-2}$ мТ, СВЧ мощность 5 мВт). Содержание спинов в комплексах определяли из сравнения вторых интегралов спектров ЭПР исследуемого комплекса и порошка **CuSO₄·5H₂O**.

Глава 3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИОСУЛЬФАТНЫХ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА

3.1. Синтез, исследование молекулярного и кристаллического строения комплексов $[R_4N]_2[Fe_2(\mu_2-S_2O_3)_2(NO)_4]$, R - CH_3 (II), C_2H_5 (III), $n-C_3H_7$ (IV), $n-C_4H_9$ (V)

Синтез и исследование физико-химических свойств новых водорасстворимых **тиосульфатных** комплексов $[R_4N]_2[Fe_2(S_2O_3)_2(NO)_4]$ было проведено с целью разработки методики синтеза **нитрозильных** комплексов железа с гетероциклическими **лигандами**.

В соединениях (II) (рис. 1) и (V) атомы железа **тетраздрически** координированы двумя **нитрозильными** группами каждый и связаны мостиковыми атомами серы в димер. Каждый атом $\mu-S$ связан с группировкой SO_3 . Однотипные межатомные расстояния в анионах этих соединений не различаются более чем на 0.01 Å, что не выходит за пределы экспериментальных ошибок.

По данным **мессбауэровской** спектроскопии значения изомерного сдвига в тиосульфатных комплексах увеличиваются почти вдвое (0.138(1)–0.163(1) мм/с) по сравнению с аналогичными значениями в **изоэлектронных** сульфидных комплексах $[Fe_2S_2(NO)_4]^{2-}$ (0.065(1)–0.092(1) мм/с). Этот факт **свидетельствует** об уменьшении 4s электронной плотности на атоме железа, вероятно, обусловленное **электроноакцепторными** свойствами групп SO_3^- . В тиосульфатных комплексах II и V наблюдается тенденция к увеличению длины связи **Fe–S** (2.257(2), 2.260(3) Å; **2.251(4)**, 2.250(4) Å соответственно) и углов FeNO (**168.1(1)°**, **171.3(9)°**, табл. 3), а также к укорочению связей **N–O** (1.15(1) Å, 1.17(1) Å) по сравнению с таковыми в сульфидных комплексах, где соответствующие величины равны 2.224(2) Å, 2.226(2) Å, **163.5(6)°** и **163.2(6)°**, 1.176(7) и 1.179(8) Å (*Санина Н.А. и др. ИзвАН. Сер. Хим., 2000, № 6, 1115*). Если формально считать заряд на NO нейтральным, тогда атом железа в комплексном анионе $[Fe_2(S_2O_3)_2(NO)_4]^{2-}$ находится в состоянии **Fe¹⁺** (d⁷). Однако комплексы II и V - диамагнитны из-за сильных обменных магнитных взаимодействий Fe...Fe (расстояние 2.705(3) Å и **2.702(3)Å** соответственно).

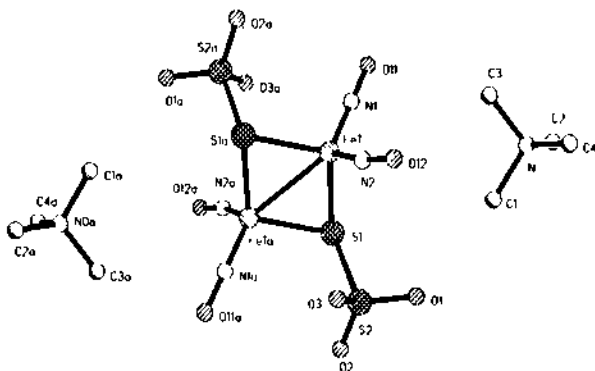


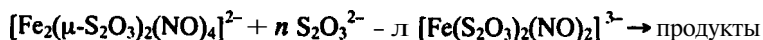
Рис. 1. Молекулярная структура комплекса II

Строение комплексов II-V обуславливает изменение физико-химических свойств соединений $[R_4N]_2Fe_2(S_2O_3)_2(NO)_4$ по сравнению со свойствами комплексов без заместителя при **МОСТИКОВОМ** атоме серы $[R_4N]_2Fe_2S_2(NO)_4$. Присутствие групп SO_3^- в анионе $[Fe_2(S_2O_3)_2(NO)_4]^{2-}$ вызывает стерические затруднения для реакции превращения биядерного комплекса в **тетраядерный** $[Fe_4S_3(NO)_7]^-$ (превращение, характерное для биядерного комплекса с анионом $[Fe_2S_2(NO)_4]^-$). Комплексы II-V более устойчивы при хранении в темноте и в отсутствие влаги по сравнению с сульфидными комплексами, что подтверждается данными ИК и мессбауэровской спектроскопии.

3.2. Исследование комплексов с анионом $[Fe_2(\mu_2-S_2O_3)_2(NO)_4]^{2-}$ методом ЭПР спектроскопии

Тиосульфатные комплексы II-V в таких растворителях, как H_2O , $EtOH$, CH_2Cl_2 не дают ЭПР сигнала. При добавлении к растворам комплексов II-V избытка лиганда ($S_2O_3^{2-}$) возникает сигнал $g_{cp} \sim 2.03$ с изотропной 5-компонентной сверхтонкой структурой (СТС) при комнатной температуре (рис. 2) в результате взаимодействия неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами азота NO лигандов. В соответствии с известным в литературе критерием $g_1 > g_{cp} > g_{||}$ (Bryar T.R et al, Can. J. Chem., 1997, 70, 1917), атом железа в комплексном анионе $[Fe_2(S_2O_3)_2(NO)_4]^{2-}$ находится в состоянии $Fe^{1+} (d^7)$.

Анализируя полученные данные, можно заключить, что добавление избытка тиосульфат аниона к тиосульфатным комплексам приводит к разрушению $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ цикла и образованию ДНКЖ по схеме:



(схема 1)

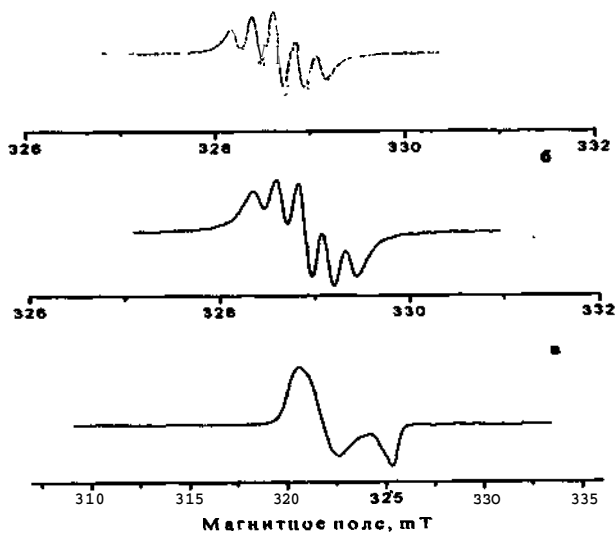
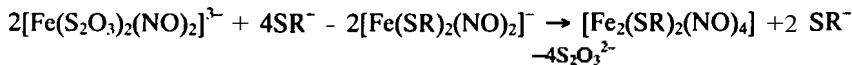


Рис. 2. Спектры ЭПР комплекса V с $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (а) в воде, (б) в этаноле При комнатной температуре, (в) в этаноле при 77К ($g_1=2.034$, $g_2=2.013$)

Глава 4. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

4.1. Биядерные тионатные нитрозильные комплексы железа [Fe₂(μ₂-SR)₂(NO)₄]

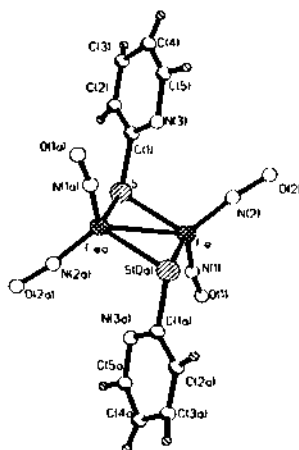
Биядерные тионатные комплексы железа получены реакцией тиосульфатного ДНКЖ с гетероциклическими тиолами в щелочной среде в мольном соотношении Fe¹⁺:RSH=1:2. При этом, вероятно, происходит обмен тиосульфатных групп в комплексе [Fe(S₂O₃)₂(NO)₂]²⁻ на тионатные группы [Fe(SR)₂(NO)₂]⁻ и образование биядерных структур по схеме (1a):



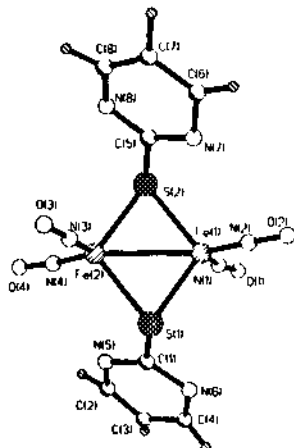
(схема 1a)

Использование в качестве тиолов меркаптопиридина и меркаптопиримидина по схеме 1a приводит к образованию нейтральных диамагнитных биядерных нитрозильных комплексов VI и VII (рис. 3), в которых атомы железа связаны с лигандами мостиковыми атомами серы (η²-S) (способ координации HI, рис. 4). При этом внутримолекулярные расстояния между атомами железа и атомами азота пиридиновых (~3.4 Å) и пиримидиновых циклов Fe(1)...N(7) 3.418(6) Å и Fe(2)...N(5) 3.476(6) Å остаются достаточно большими и свидетельствуют об отсутствии дополнительной координации атомов железа атомами азота гетероциклов.

В комплексах VI и VII Fe–N–O группы различаются по строению. В комплексе VII два Fe–N–O фрагмента имеют более короткие N–O связи (табл. 3): N(4)–O(4) 1.141(8) Å и N(1)–O(1) 1.155(7) Å, оказываются менее линейными: Fe(2)N(4)O(4) 166.3(7)° и Fe(1)N(1)O(1) 167.6(5)° и расположены по одну сторону от плоскости центрального [2Fe–2S] фрагмента. Два других Fe–N–O фрагмента имеют более длинные N–O связи: N(2)–O(2) 1.167(8) Å и N(3)–O(3) 1.174(8) Å, более линейный угол: Fe(1)N(2)O(2) 172.9(6)° и Fe(2)N(3)O(3) 171.1(7)° и расположены по другую сторону от плоскости железосерного цикла. Сокращение длин связей N–O сопровождается удлинением Fe–N связей до 1.702(5) Å для Fe(2)–N(4) и 1.701(5) Å для Fe(1)–N(1) связи, по сравнению с длинами связей Fe(1)–N(2) 1.642(5) Å и Fe(2)–N(3) 1.637(7) Å. Аналогичное различие в строении Fe–N–O фрагментов наблюдается и для комплекса VI (табл. 3). К сожалению, невысокая точность эксперимента для комплекса VI не позволяет более детально анализировать различия в длинах связей и углах комплекса VI.



3



6

Рис. 3. Молекулярная структура комплексов VI (а) и VII (б)

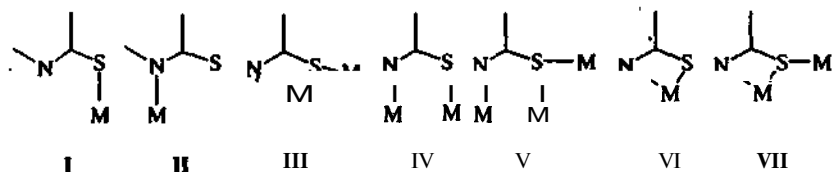


Рис. 4. Способы координации тиаамидной группы с металлами

Таблица 3

Основные длины связей и углы в комплексах II, V-VIII, XIII

	d(Fe-N) (Å)	d(N-O) (Å)	(Fe-N-O) (°)	d(Fe...Fe) (Å)	d(Fe-S) (Å)
II	1.675 1.664(8)	1.15(1), 1.17(1)	168.1(1) 171.3(9)	2.705(3)	2.257(2) 2.260(3)
V	1.666(13), 1.688(11) 1.668(12), 1.677(11)	1.149(13), 1.149(13), 1.158(14), 1.17(2)	170.8(11) 169.3(13) 168.5(11) 167.5(12)	2.702(3)	2.251(4) 2.250(4) 2.247(4) 2.262(4)
VI	1.66(2), 1.64(2)	1.13(2), 1.19(2)	171(2) 171(2)	2.725(4)	2.28(1)
VII	1.701(5), 1.642(5) 1.637(7), 1.702(5)	1.155(7), 1.167(8), 1.174(8), 1.141(8)	167.6(5) 172.9(6) 171.1(7) 166.3(7)	2.727(1)	2.269(2) 2.249(2) 2.262(1) 2.263(1)
VIII	1.695(2), 1.677(2)	1.174(3), 1.156(3)	157.5(2) 170.8(2)	4.04(1)	2.305(1)
XIII	1.669(2), 1.677(2)	1.157(3), 1.149(3)	168.2(3) 171.5(3)	—	2.298(1) 2.318(1)

В **тионатных** комплексах **VI-VII** связи Fe-S (табл. 3), несколько длиннее аналогичных связей в II, V, а также в других известных в литературе тионатных комплексах (*Glidewell C., et al, J. Chem. Res. (S), 1988, 212*) в среднем на 0.02 Å. По-видимому, удлинение **мостиковых** Fe-S связей приводит к удлинению расстояния **Fe-Fe** до 2.727(1) Å в VII и до 2.725(4) Å в VI по сравнению с аналогичными расстояниями в ранее исследованных **бидерных** комплексах, в которых это расстояние находится в интервале **2.695(5)–2.713(4) Å**.

Наличие в ИК-спектрах в области валентных **N-O** колебаний нескольких полос поглощения (ПП) может также указывать на структурную «неэквивалентность» NO групп в этих комплексах. В ИК-спектрах соеди-

нений VI и VII наблюдается две ПП, обусловленные валентными колебаниями связей N–O, соответственно 1734, 1792 см⁻¹ и 1748, 1797 см⁻¹.

Параметры **мессбауэровских** спектров комплексов VI и VII с Ру, **мРу незначительно** отличаются от таковых для **тиосульфатных** комплексов II-V (табл. 4).

Таблица 4.

Параметры **мессбауэровских** спектров **Fe⁵⁷б**ядерных комплексов II–XII при T=85K и значения ν_{NO} (б - изомерный сдвиг, ΔE_Q - квадрупольное расщепление, Г - ширина линии)

	Координац. узел	б, мм/с	ΔE_Q , мм/с	Г, мм/с	ν_{NO} , см ⁻¹
II	Fe{SS(NO) ₂ }	0.163(1)	1.241(1)	0.28(3)	1741, 1782
III	Fe{SS(NO) ₂ }	0.160(1)	1.277(1)	0.28(3)	1745, 1771
IV	Fe{SS(NO) ₂ }	0.138(1)	1.144(2)	0.26(3)	1746, 1772
V	Fe{SS(NO) ₂ }	0.157(1)	1.118(1)	0.27(3)	1750, 1770
VI	Fe{SS(NO) ₂ }	0.177(1)	1.262(1)	0.32(2)	1734, 1792
VII	Fe{SS(NO) ₂ }	0.169(1)	1.264(1)	0.29(2)	1748, 1797
VIII	Fe{SN(NO) ₂ }	0.305(1)	0.997(1)	0.30(3)	1732, 1805
IX	Fe{SN(NO) ₂ }	0.304(1)	1.181(1)	0.32(2)	1732, 1796
X	Fe{SN(NO) ₂ }	0.298(1)	1.004(1)	0.25(2)	1732, 1793, 1807
XI	Fe{SN(NO) ₂ }	0.291(1)	0.994(1)	0.24(2)	1727, 1789
XII	Fe{SN(NO) ₂ }	0.286(1)	1.074(1)	0.29(2)	1802, 1786, 1737, 1725

Для **нитрозильных** комплексов VIII–XII, полученных по схеме (1a), значения изомерного сдвига увеличиваются почти в два раза (табл. 4) по сравнению с таковыми для комплексов со структурой «эфиров красной соли **Руссина**». Столь сильное изменение не может быть обусловлено только электронным влиянием лигандов R и однозначно указывает на иное строение комплексов VIII–XII, отличающееся от строения известных в литературе биядерных комплексов. Действительно, в ходе реакции с **3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазолом**, согласно **данным** РСА, образуется нейтральный **биядерный** комплекс VIII (рис. 5). Однако в отличие от комплексов VI–VII, в которых атомы железа связаны **мостиковыми** атомами серы, а атомы азота **гетероциклов** не участвуют в координации, в VIII атомы Fe и Fe(a) связаны через структурный фрагмент $\mu\text{-N-C-S}$: $\mu\text{-N(3)-C(1)-S}$ и $\mu\text{-N(3a)-C(1a)-Sa}$. При этом каждый атом железа связан с **атомом** азота одного и с атомом серы другого лиганда: $\eta^1\text{-S}$, $\eta^1\text{-Na}$ (способ координации IV, рис. 4). Атомы железа имеют **тетраэдрическую** конфигурацию и удалены друг от друга на расстояние 4.04 Å в отличие от биядерных комплексов II, V–VII, в которых расстояние Fe...Fe ~2.7. Å.

Анализ структурных фрагментов **Fe–N–O** в **VIII** по сравнению с **тионатными** комплексами **VI–VII** показал также их «неэквивалентность»: **Fe–N(2)–O(2)** фрагмент имеет более короткие **N–O** и **Fe–N** связи: **N(2)–O(2)** 1.156(8) Å и **Fe–N(2)** 1.677(2) Å и оказывается более линейным 170.8(2)°. Другой **Fe–N(1)–O(1)** фрагмент имеет более длинные связи: **N(1)–O(1)** 1.174(3) Å и **Fe–N(1)** 1.695(2) Å, а также угол 157.5(2)° – наименьший из всех ранее исследованных. При этом различие в углах **Fe–N–O** фрагментов в комплексе **VIII** составляет заметную величину – 13.3°, в отличие от **биядерных** комплексов с (η^2 –**S**), в которых эта разность в среднем составляет 2–4°. Можно предположить, что такое различие в строении **железонитрозильных** фрагментов в **VIII** обусловлено некоторым перераспределением зарядов на **NO** группах.

Известно, что заряд **NO** группы в **нитрозильных** комплексах металлов коррелирует со значением угла **M–N–O** и длины связи **M–N** (*Fontecave M., et al Bull. Soc. Chim. Fr., 1994, 131, 620*). Чем ближе угол к 180° и короче **M–N**, тем более положительный заряд на **NO**. Увеличение положительного заряда на **NO** группах сопровождается смещением валентных **NO** колебаний в высокочастотную область. В **ИК-спектре** комплекса **VIII** выявлены две ПП, обусловленные валентными колебаниями нитрозильных групп (1732 см⁻¹, 1805 см⁻¹, табл. 4), при этом разность двух ПП составляет 73 см⁻¹, в то время как для ранее исследованных комплексов **VI–VII** эта величина не превышает 43 см⁻¹ (табл. 4). Наблюдаемое существенное расщепление полос (73 см⁻¹ для **IX**, 75 см⁻¹ для **X**, 62 см⁻¹ для **XI**, 77 см⁻¹ для **XII**), по всей видимости, также может быть связано с «неэквивалентностью» **NO** групп в **Fe–N–O** фрагментах. Анализ углов **Fe–N–O** в динитрозильных фрагментах и $\Delta\nu_{\text{NO}}$ для комплексов **II–XII** (табл. 3) подтверждает заключение: чем более эти углы различаются, тем большая разность $\Delta\nu_{\text{NO}}$ наблюдается. Тем не менее положение полос валентных **NO** колебаний свидетельствует о том, что **NO** заместители, так же, как в комплексах **II–VII**, остаются нейтральными.

В **мессбауэровских** спектрах величины изомерного сдвига δ выше в среднем на 0.12 мм/с (табл. 4) для **биядерных** комплексов, в которых атомы железа связаны **мостиковым** способом через структурный фрагмент μ -**N–C–S**, чем для **тионатных** комплексов, в которых атомы железа координированы лигандом только через η^2 -**S**. Этот факт свидетельствует об уменьшении 4s электронной плотности на атоме железа в комплексах нового типа, что проявляется в увеличении длины связи **Fe–S** (так, для **VIII** на 0.04 Å).

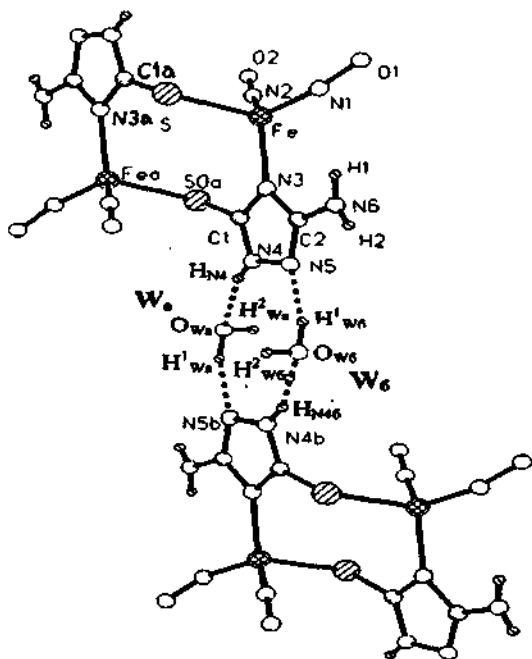


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса VIII

Исходя из d^7 конфигурации Fe^{1+} и учитывая, что $Fe...Fe$ расстояние превышает 4 Å можно было бы ожидать, что **бидерные** комплексы **VIII-XII** будут парамагнитными. Действительно, все изучаемые комплексы дают при комнатной температуре ЭПР сигнал, который представляет собой лоренцеву линию с $g \sim 2.032$ и шириной 6–10 мТ (для комплекса **VIII** ширина линии 7 мТ). Оценка числа неспаренных электронов, **приходящихся** на один атом железа, проведенная на основании измерения интенсивности ЭПР сигнала от образца с известной массой, дает значение 1.0 ± 0.2 .

Зависимость намагниченности комплекса **VIII** от внешнего магнитного поля представляет собой прямую линию (рис. 6, вставка), что указывает на отсутствие в образце ферромагнитных примесей. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры (рис. 6) хорошо описывается законом Кюри-Вейсса с $\theta = 8$ К и эффективным магнитным моментом, **приходящимся** на один атом Fe ($\mu_{\text{эф}}$), равным $1.85 \mu_B$. Полученное значение $\mu_{\text{эф}}$ близко к чисто спиновому значению для одного неспаренного эле-

ктрона ($1.73 \mu_B$). Отсутствие сильного обменного взаимодействия согласуется со значительным удалением атомов железа друг от друга в биядерном комплексе VIII.

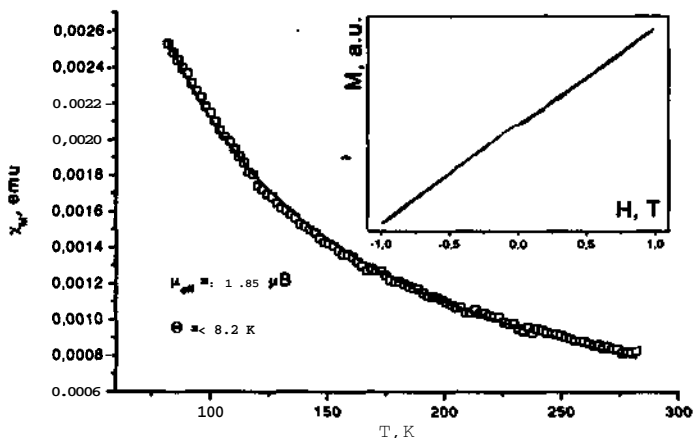


Рис. 6. Зависимость мольной магнитной восприимчивости χ_M комплекса VIII от температуры T. Квадратики - экспериментальные точки, сплошная линия - подгонка по формуле $\chi_M = C\mu_{\text{эф}}^2/(T+\Theta)$, где C и Θ - постоянные (C - известная, Θ - подгоночная), $\mu_{\text{эф}}$ - эффективный магнитный момент (определяется подгонкой). На вставке зависимость намагниченности M исследуемого образца от внешнего магнитного поля H.

Установлено, что комплексы $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-SR})_2(\text{NO})_4]$ ($\eta^1\text{-S}$, $\eta^1\text{-N}$) (VIII-XII) при хранении в твердофазном состоянии на воздухе при температуре $16\text{--}18^\circ\text{C}$ в темноте и в отсутствие влаги более устойчивы, чем «эфиры красной соли Руссина» $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-SR})_2(\text{NO})_4]$ ($\eta^2\text{-S}$) (I-VII).

4.2. Нейтральный парамагнитный моноядерный динитрозильный тионатный комплекс железа $[\text{Fe}(\text{SC}_2\text{H}_3\text{N}_3)(\text{SC}_2\text{H}_2\text{N}_3)(\text{NO})_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

Реакция тиосульфатного ДНКЖ с 3-меркапто-1,2,4-триазолом в мольном соотношении $\text{Fe}^{4+}:\text{RSH}=1:10$ по схеме **1a** приводит к образованию моноядерного тионатного ДНКЖ **XIII**. Согласно данным РСА атом железа, координированный двумя **триазол-тионатными** циклами (А, Б, рис. 7) и двумя NO группами в комплексе **XIII**, находится в искаженном тетраэдре. При этом внутримолекулярные расстояния $\text{Fe}\dots\text{N}(3)$ 3.439(2) А и $\text{Fe}\dots\text{N}(6)$ 3.446(2) А оказываются практически одинаковыми, но тем не менее они остаются достаточно большими и свидетельствуют об отсутствии дополнительной координации атомов железа атомами азота **триазольных** циклов, несмотря на их высокую координационную способность их в **триазол-тиоле**. В **гетероцикле А** (рис. 7) присутствуют три атома водорода, другой **триазольный** цикл Б содержит только два атома водорода. Установлено, что гетероциклические лиганды координируют атом железа двумя способами: 1) как анионный лиганд тионатной группой (в, рис.8) и поэтому в гетероцикле Б содержится два атома водорода; 2) как нейтральный лиганд - в виде тиона (б, рис. 8) и в гетероцикле А присутствует три атома водорода. Это подтверждается различием в значениях связей $\text{C}(3)-\text{S}(2)$ 1.703(2) А и $\text{C}(1)-\text{S}(1)$ 1.725(2) А, а также различием в длинах связей $\text{Fe}-\text{S}(1)$ 2.298(1) и $\text{Fe}-\text{S}(2)$ 2.318(1) А. К тому же длины связей и углы при атомах углерода двух триазольных циклов **C(3)** и **C(1)** заметно различаются: $\text{C}(3)-\text{N}(7)$ 1.353(3) А, $\text{C}(3)-\text{N}(6)$ 1.322(3) А и $\text{C}(1)-\text{N}(3)$ 1.333(3) А, $\text{C}(1)-\text{N}(4)$ 1.334(3) А, $\text{N}(7)\text{C}(3)\text{N}(6)$ 105.4° и $\text{N}(3)\text{C}(1)\text{N}(4)$ 108.5°. Увеличение значения связи $\text{N}(6)-\text{N}(8)$ 1.375(2) А по сравнению с аналогичной связью в кольце Б $\text{N}(4)-\text{N}(5)$ 1.359(3) А может быть обусловлено внутримолекулярной водородной связью: $\text{N}(6)-\text{H}\dots\text{N}(3)$ 1.817(3) А, $\text{N}(6)\dots\text{N}(3)$ 2.715(3) А, угол $\text{N}(6)-\text{H}\dots\text{N}(3)$ равен 169.2(2)°. Кроме того, на различия в геометрических параметрах **гетероциклов А** и Б влияют **межмолекулярные** водородные связи трех типов (рис. 7): $\text{N}(5)\dots\text{H}-\text{N}(7a)$ 1.998(3) А, $\text{N}(5)\dots\text{N}(7a)$ 2.776(3) А, угол $\text{N}(5)\dots\text{H}-\text{N}(7a)$ равен 174.9(2)°; $\text{N}(4)-\text{H}\dots\text{O}(3)$ 2.045 А, $\text{O}(3)\dots\text{N}(4)$ 2.876 А, угол $\text{O}(3)\dots\text{H}-\text{N}(4)$ 160.6°; $\text{N}(8)\dots\text{H}-\text{O}(3a)$ 2.207 А, $\text{O}(3a)\dots\text{N}(8)$ 2.938 А, угол $\text{O}(3a)-\text{H}\dots\text{N}(8)$ 172.5°.

Следует отметить факт существования структурной «неэквивалентности» **железо-нитрозильных** групп в **XIII**, наблюдаемый также в биядерных комплексах **II**, **V-VIII** (табл. 3): $\text{Fe}-\text{N}(1)-\text{O}(1)$ фрагмент имеет более короткую связь $\text{Fe}-\text{N}(1)$ 1.669(2) А, более длинную связь $\text{N}(1)-\text{O}(1)$ 1.157(3) А и менее линейный угол $\text{Fe}-\text{N}(1)-\text{O}(1)$ 168.2(3)°; в то время как другой **железо-нитрозильный** фрагмент $\text{Fe}-\text{N}(2)-\text{O}(2)$ имеет противоположный порядок 1.677(2) А, 1.150(3) А, 171.5(3)° соответственно.

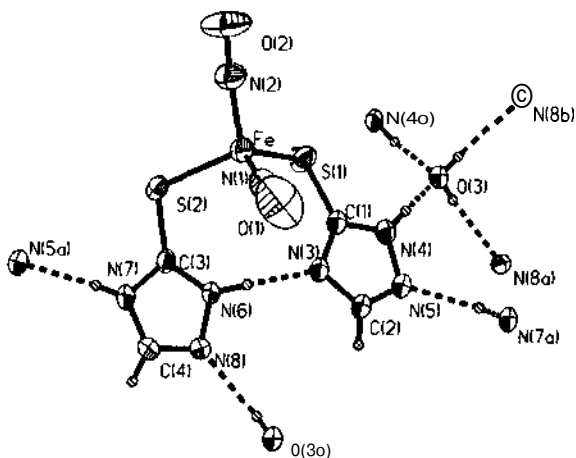


Рис. 7. Фрагмент кристаллической структуры комплекса XIII.
В тексте гетероциклическое кольцо C(3)N(7)C(4)N(8)N(6) обозначено (А),
а кольцо C(1)N(3)C(2)N(5)N(4) - (Б)

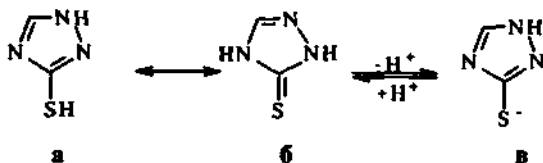


Рис. 8. 1,2,4-триазол-3-тион.

Наличие незначительного (в пределах 3 \AA для N–O и 5σ для Fe–N) различия в строении **железонитрозильных** фрагментов для комплексов II, V–VIII, XIII, вероятно, связано с различной степенью переноса электронной плотности от атома железа на NO за счет дативного взаимодействия $d_x(\text{Fe}) \rightarrow \text{p}\pi^*(\text{NO})$.

Результаты PCA согласуются с данными ИК-спектроскопии, согласно которой наиболее интенсивными в ИК-спектре комплекса XIII являются ПП, обусловленные колебаниями NO групп (1807 и 1749 см^{-1}). Поло-

жение этих полос близко к таковому для **бидерных нитрозильных** комплексов железа (табл. 4) и характерно для нейтральных N0 групп.

Поликристаллы комплекса XIII дают характерный сигнал ЭПР с аксиальной анизотропией **g-фактора** ($g_{\perp}=2.04$, $g_{\parallel}=2.02$), и в соответствии с критерием $g_{\perp} > g_{\text{ср}} > g_{\parallel}$ атом железа в моноядерном комплексе находится в состоянии **Fe¹⁺** (d^7). Согласно данным РСА ближайшие атомы железа в XIII удалены друг от друга на расстояние **Fe...Fe'** 5.225 Å, поэтому обменными взаимодействиями между атомами железа можно пренебречь в сравнении с **бидерными** комплексами II-VII. При этом XIII содержит **0.85±0.15 спин/комплекс**.

Глава 5. МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

В табл. 5 представлены данные **масс-спектрального** анализа образцов I, III, XII, подвергнутых облучению. Здесь же для сравнения приведены спектры закиси азота и спектр газовой фазы над комплексом I **вакуумированного** при комнатной температуре без облучения. Наиболее интенсивным пиком в спектре газовой фазы над образцом I является пик с $m/z=18$. Этот пик связан с выделением в газовую фазу кристаллизационной воды комплекса I. Вторым по интенсивности является пик с $m/z = 30$. Этот пик обусловлен молекулами NO, которые выделяются в газовую фазу при **вакуумировании нитрозильного** комплекса. Кроме того, в спектре присутствует достаточно интенсивный пик с $m/z = 44$. Этот пик связан с присутствием в газовой фазе молекул N₂O. Доказательством выделения оксида азота (I) является наличие на **ИК-спектре** газовой фазы над комплексами после фотооблучения двойной полосы поглощения (2235 см^{-1} , плечо при 2010 см^{-1} , рис. 9), характерной для валентных колебаний тройной связи в N₂O.

Таблица 5

Масс-спектры (ЭУ, 70 эВ) газовой фазы над I, III, XII

m/z	Интенсивность				N ₂ O	Отнесение
	I, возгонка	I, облучение	III облучение	XII облучение		
12	0,2	2	0,4			
14	32	19	28	21	35	[N] ⁺
16	27	43	8	9	18	[O] ⁺
17	203	161	4	75	5	[OH] ⁺
18	1000	1000	16	407	25	[H ₂ O] ⁺
28	578	793	427	K)	140	[N ₂] ⁺
30	632	121	1000	180	163	[NO] ⁺
32	4	51	27	34	34	[O ₂] ⁺
44	205	507	261	1000	1000	[N ₂ O] ⁺
46	0	0,2	0	0,5	0	[NO ₂] ⁺

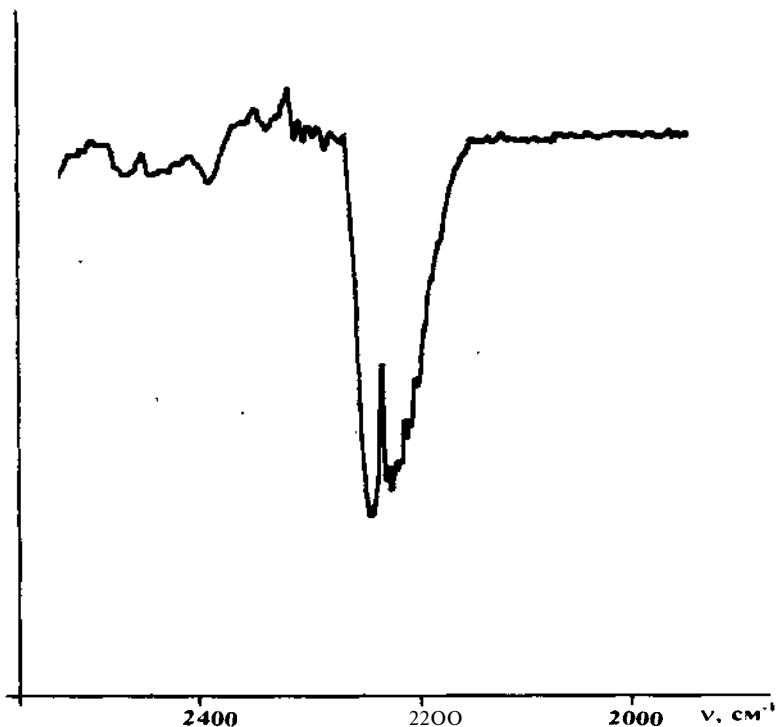


Рис. 9. ИК спектр газовой фазы над комплексом XII

При облучении комплексов **ультрафиолетовым** светом состав газовой фазы изменяется: интенсивность пика с $m/z=44$ ($[N_2O^+]$) возрастает, а интенсивность пика с $m/z=30$ ($[NO^+]$) уменьшается (табл. 5). Сравнение масс спектров до и после облучения показало, что отношение **интенсивностей** пиков с $m/z=30$ и 44 (I_{30}/I_{44}) при этом уменьшается (к примеру, для комплекса VI) с 29 до 16. Если теперь ампулу откачать снова и сразу же начать облучение **образца**, то значение I_{30}/I_{44} становится равным 2.5. Таким образом, происходит увеличение доли молекул N_2O . Однако этот эффект существенно менее выражен по сравнению с комплексами XII и VII (рис. 10), для которых интенсивность пика с $m/z=44$ существенно возрастает при фотооблучении. Аналогичные исследования, проведенные для **IX–XI**, также показали эффект выделения оксида азота (I) в газовую фазу, наряду с оксидом азота (II). При фотооблучении моноядерного комплекса XIII в газовую фазу выделяется NO, а также незначительное количество N_2O .

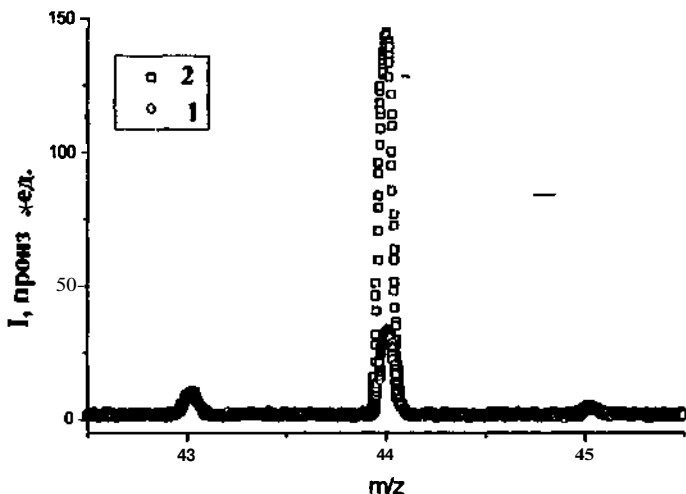
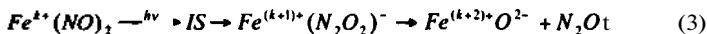


Рис. 10. Масс-спектр газовой фазы над комплексом VII при хранении в вакууме (1), в вакууме + $h\nu$ (254 нм) (2): N_2O ($m/z=44$)

Известно (Ванин А.Ф., Биохимия, 1998, 63, 7, 924), что образование нитрозильных комплексов железа с различными анионными лигандами $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SR})_2]^-$ в водных растворах сопровождается выделением закиси азота согласно схеме:



Схема (2) объясняет образование N_2O в водных растворах, но в твердом состоянии реакция с участием протона практически невозможна. Можно полагать, что восстановление NO при облучении исследованных комплексов протекает через образование промежуточного состояния (IS) по схеме:



Очевидно, что в соответствии со схемой (3) для образования N_2O необходимо нахождение двух NO-групп в координационной сфере железа. Из схемы (3) также следует, что степень окисления железа в этом процессе увеличивается на две единицы. Если предполагать, что атом железа в комплексах II–XII находится в состоянии Fe^{1+} , то представленная схема (3) возможна.

Резкое увеличение доли N_2O в продуктах разложения облученных комплексов может быть обусловлено также фотохимическими превращениями групп NO в комплексе. Известно (Fomitchev D. V., et al Tetrahedron,

2000, 56, 6813), что $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$ под действием УФ-излучения переходит в метастабильное состояние, что сопровождается превращением нитрозильной группы (NO) в изонитрозильную (ON). Возможно, в биядерных комплексах реализуется подобная ситуация, конечным результатом которой является внутримолекулярное взаимодействие соседних нитрозильных групп с последующим образованием N2O.

Факт выделения оксида азота (I) при фотооблучении нитрозильных серусодержащих комплексов железа является установленным, но его механизм остается на сегодняшний день дискуссионным и требует проведения дополнительных исследований, подтверждающих предполагаемые реакции выделения N2O.

ВЫВОДЫ

1. Методами РСА, ИК, ЭПР и Мессбауэровской спектроскопии исследовано строение новых нитрозильных диамагнитных биядерных тиосульфатных комплексов железа $[\text{R}_4\text{N}]_2[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4]$ (1) и нейтральных тионатных комплексов железа $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-SR})_2(\text{NO})_4]$ ($\eta^2\text{-S}$) (2) с функциональными гетероциклическими лигандами - моделей нитрозильных комплексов $[2\text{Fe-2S}]$ протеинов. Показано, что в биядерных комплексах железа наличие заместителей SO_3^- (1) и R^- (2) при мостиковых атомах серы, связывающих атомы железа, стабилизирует образующиеся структуры.
2. Впервые получены и исследованы устойчивые нейтральные парамагнитные биядерные $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-SR})_2(\text{NO})_4]$ ($\eta^1\text{-S}$, $\eta^1\text{-N}$) (3) и мооядерные железо-сера-нитрозильные комплексы железа $[\text{Fe}(\text{SR})_2(\text{NO})_2]$ (4) с различными гетероциклическими лигандами, относящиеся к «семейству $g \sim 2.03$ ».
3. Установлена корреляция частот валентных NO колебаний в ИК-спектрах и изомерного сдвига в Мессбауэровских спектрах с особенностями строения полученных комплексов. Показано, что чем выше значение величины расщепления полос поглощения, обусловленных валентными колебаниями NO групп в соединениях (1–4), тем более «неэквивалентны» структурные фрагменты Fe–N–O. Установлено, что с увеличением длины связи Fe–S возрастает значение изомерного сдвига δ_{Fe} .
4. Показано, что во всех комплексах, несмотря на расщепление валентных NO колебаний, нитрозильные группы являются нейтральными, атом железа имеет d^7 -конфигурацию (Fe^{1+}). Поэтому комплексы (1) представляют собой соли с двухзарядным анионом, а комплексы (2)–(4) - нейтральные соединения. Нейтральность комплексов (3), (4) обусловлена способом координации гетероциклических лигандов, при котором атом железа координирован разными таутомерными формами одного и того же лиганда.

5. Установлена корреляция сигналов ЭПР и магнитных свойств с особенностями строения полученных комплексов. Показано, что диамагнетизм комплексов (1) и (2) обусловлен сильным обменным взаимодействием атомов $\text{Fe}^{1+}(\text{d})$, находящихся на расстоянии 2.70–2.72 Å. Комплексы (3), (4) являются парамагнитными вследствие значительного удаления атомов железа друг от друга (>4 Å в (3) и >5 Å в (4)). Показано, что в парамагнитных комплексах (3) и (4) на координационный узел железа приходится один неспаренный электрон.
6. Показано, что при разложении новых синтезированных комплексов в масс-спектрах обнаружено образование помимо NO также N_2O , соотношение между которыми изменяется при УФ-облучении комплексов.
7. Разработаны методики синтеза новых биядерных и моноядерных нитрозильных комплексов железа (1) – (4) с выходами 30–90%.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Синтез, рентгеноструктурное и спектральное исследование соединений $[\text{Q}_4\text{N}]_2\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4$, $\text{Q} = \text{Me}, \text{Et}, \text{n-Pr}, \text{n-Bu}$. / *Н. А. Санина, О. А. Ракова, С. М. Алдошин, И. И. Чув, Е. Г. Атовмян, Н. С. Ованесян. // Коорд. Химия, 2001, Т. 27, № 3, С. 198–202.*
2. Синтез, структура, редокс-свойства и ЭПР исследование комплекса $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4$. / *О. А. Ракова, Н. А. Санина, Г. В. Шилов, В. В. Стрелец, А. В. Куликов, С. М. Алдошин. // Коорд. Химия, 2001, Т. 27, № 9, С. 698–704.*
3. Выделение закиси азота при УФ-облучении биядерных серосодержащих нитрозильных комплексов железа. / *Ракова О. А., Санина Н. А., Шульга Ю. М., Мартыненко В. М., Ованесян Н. С., Алдошин С. М. II Доклады Академии Наук, 2002, Т. 383, № 3, С. 350–353.*
4. Новый NO донор: синтез, структура и некоторые свойства комплекса $[\text{Fe}_2(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\text{NO})_4]$ / *О. А. Ракова, Н. А. Санина, Г. В. Шилов, Ю. М. Шульга, В. М. Мартыненко, Н. С. Ованесян, С. М. Алдошин // Коорд. Химия. 2002, Т. 28, № 5, С. 364–369.*
5. Dinitrosyl mononuclear iron complexes: the features of synthesis and structure / *О. А. Rakova, N. A. Sanina, S. M. Aldoshin, N. V. Goncharova II Reactive Oxygen and Nitrogen Species: diagnostic, preventive and therapeutic values. Internationalsymposium, St. Petersburg, 2002, P. 186.*
6. Synthesis and characterization of potential NO donors: novel iron-sulfur nitrosyls containing the $\mu\text{-N-C-S}$ skeleton / *О. А. Rakova, N. A. Sanina, S. M. Aldoshin, N. V. Goncharova, G. V. Shilov, Yu. M. Shulga, N. S. Ovanesyan. II Inorg. Chem.. Commun., 2003, V. 6, № 2, 145–148.*